

(19)



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer: **0 669 323 A1**

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 95101906.6

(51) Int. Cl.<sup>8</sup>: **C07D 235/20, A61K 7/42,  
C07D 277/66, C07D 263/62,  
C07D 263/64**

(22) Anmeldetag: 13.02.95

(30) Priorität: 24.02.94 DE 4406024  
22.03.94 DE 4409689

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
30.08.95 Patentblatt 95/35

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**CH DE ES FR GB GR IE IT LI NL SE**

(71) Anmelder: **HAARMANN & REIMER GMBH**  
Postfach 12 53  
D-37601 Holzminden (DE)

(72) Erfinder: **Pelzer, Dr. Ralf**  
Im Schlossgarten 3  
D-37699 Fürstenberg (DE)  
Erfinder: **Langner, Roland**  
Jahnstrasse 9  
D-37639 Bevern (DE)  
Erfinder: **Surburg, Dr. Horst**  
Melernberg 9  
D-37603 Holzminden (DE)  
Erfinder: **Sommer, Dr. Horst**  
Rosenhof 7  
D-37603 Holzminden (DE)  
Erfinder: **Krempel, Alfred**  
Gehrenkamp 32  
D-37603 Holzminden (DE)  
Erfinder: **Hopp, Dr. Rudolf**  
Auf dem Gehrenkamp 28  
D-37603 Holzminden (DE)

(74) Vertreter: **Petrovicki, Wolfgang, Dr. et al**  
Bayer AG  
Konzernverwaltung RP  
Patente Konzern  
D-51368 Leverkusen 1 (Bayerwerk) (DE)

**EP 0 669 323 A1**

(54) Die Verwendung von Benzazolen als UV-Absorber, neue Benzazole und ein Verfahren zu ihrer Herstellung.

(57) Verbindungen, die pro Molekül mindestens 2 Benzazolygruppen enthalten, sind als UV-Absorber für Sonnenschutzmittel hervorragend geeignet.

Die Erfindung betrifft die Verwendung von Verbindungen, die pro Molekül mindestens zwei Benzazolylreste, z.B. mindestens zwei Benzimidazol-2-yl-reste, enthalten, als UV-Absorber in Sonnenschutzmitteln, außerdem neue Benzazole und ein Verfahren zu ihrer Herstellung durch Umsetzung difunktioneller Aniline mit reaktiven Carbonsäurederivaten.

- 5 UV-Strahlen werden je nach Wellenlänge als UV-A-Strahlen (320-400 nm, UV-A-I: 340-400 nm, UV-A-II: 320-340 nm) oder UV-B-Strahlen (280-320 nm) bezeichnet. Ganz allgemein gilt: Die schädigende Wirkung der UV-Strahlen auf die menschliche Haut steigt mit sinkender Wellenlänge und steigender Dauer der Exposition.

- So können UV-Strahlen Hautschädigungen hervorrufen, wobei die UV-B-Strahlung einen Sonnenbrand (Erythem) bis hin zu schwersten Hautverbrennungen verursachen kann. Sehr häufige und ungeschützte Bestrahlung der Haut mit Sonnenlicht führt auch zu einem Verlust der Hautelastizität und zu vermehrter Faltenbildung, insgesamt zu frühzeitiger Alterung der Haut. In extremen Fällen können krankhafte Hautveränderungen bis hin zum Hautkrebs auftreten.

- Die UV-A-Strahlung bewirkt eine rasche, schwache Direktpigmentierung der Haut. UV-A-Strahlen dringen in tiefere Hautschichten ein und können dort den Alterungsprozeß der Haut beschleunigen. Die kürzerwellige UV-A-II-Strahlung unterstützt die Bildung von Sonnenbrand. Weiterhin kann die UV-A-Strahlung phototoxische oder photoallergische Hautreaktionen auslösen. Es existieren gesicherte Zusammenhänge zwischen UV-A-Exposition und erhöhtem Hautkrebsrisiko.

- Entsprechend der Lage ihrer Absorptionsmaxima werden UV-Absorber für kosmetische und dermatologische Präparate in UV-A- und UV-B-Absorber eingeteilt.

Es gibt eine größere Anzahl sicherer und effektiver UV-B-Absorber, wie z.B. p-Methoxyzimtsäureisooctylester, p-Methoxyzimtsäureisoamylester, Phenylbenzimidazol-Na-sulfonat und 3-(4'-Methylbenzyliden)-campher.

- Die Anzahl für den Schutz der menschlichen Haut geeigneter UV-A-Absorber ist jedoch nicht nur sehr begrenzt, sondern diese Absorber sind auch mit gravierenden Nachteilen behaftet:

- Dibenzoylmethanderivate (4-t-Butyl-methoxy-dibenzoylmethane und 4-Isopropylidibenzoylmethane) sind nicht sehr lichtstabil, d.h. ihre UV-A-Schutzleistung läßt während der Anwendung rasch nach. Ferner haben sie nur eine begrenzte Löslichkeit in kosmetischen Ölen, was zu Problemen in der Formulierung kosmetischer Zubereitungen führen kann. Das Absorptionsmaximum liegt in dem weniger gefährlichen UV-A-I-Bereich. Außerdem können Dibenzoylmethanderivat-haltige Sonnenschutzprodukte auf Textilien extrem schwer auswaschbare Flecken hinterlassen. Bekannt ist auch, daß Dibenzoylmethane Photosensibilisierungen der Haut begünstigen können.

Benzophenone sind UV-B- und UV-A-Breitbandabsorber und besitzen im kurzwelligen UV-A-II-Bereich nur eine verhältnismäßig geringe Absorption. Ihre Löslichkeit in kosmetischen Ölen ist ebenfalls begrenzt.

- 35 Menthyl-O-aminobenzoat besitzt eine nur sehr schwache Absorption im UV-A-Bereich.

Terephthalyliden-dibornansulfonsäure besitzt ein Absorptionsmaximum im UV-A-I-Bereich bei 345 nm.

- Gesucht werden UV-A-Absorber, die ein Absorptionsmaximum im UV-A-II-Bereich aufweisen und durch eine starke Absorption vor den gefährlichen, kurzwelligen UV-A-Strahlen schützen. Daneben sollen diese UV-A-Absorber noch folgende Kriterien erfüllen: ausgezeichnete Lichtbeständigkeit, toxikologische und dermatologische Unbedenklichkeit, ausgezeichnete Thermostabilität, sehr gute Löslichkeit in kosmetischen Lösungsmitteln (Öle, Wasser, Glykole, Alkohol usw.), Verträglichkeit mit kosmetischen Grundstoffen, pH-stabil (4-9), problemlose Verarbeitbarkeit in kosmetischen Formulierungen und Stabilität unter Anwendungsbedingungen, Verträglichkeit mit Verpackungsmaterialien, keine Färbung von Textilien, mindestens jedoch: Flecken auf Textilien müssen problemlos auswaschbar sein; möglichst Farblosigkeit und Geruchsneutralität, Klebfreiheit und geringe Flüchtigkeit.

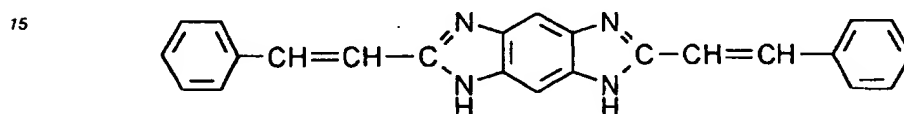
Im DRP-676 103 werden das Natriumsalz der Phenylbenzimidazolsulfonsäure (Absorptionsmaximum: 316 nm) und ähnliche Verbindungen als UV-Absorber in Sonnenschutzmitteln für die menschliche Haut empfohlen. Die beschriebenen Verbindungen besitzen aber nicht die gewünschte Lichtstabilität bzw. das gewünschte Absorptionsmaximum.

- 50 Es wurden nun überraschenderweise Verbindungen gefunden, die nicht nur aufgrund ihres Absorptionsmaximums im UV-A-II-Bereich die gefährlichen UV-Strahlen absorbieren, sondern auch eine ausgezeichnete Lichtstabilität besitzen. Sofern die Verbindungen Carboxyl- und/oder Sulfogruppen enthalten, steigt die Wasserlöslichkeit nach Neutralisation mit üblichen Basen (z.B. Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Triethanolamin, Monoethanolamin, Tetrahydroxypropylethylendiamin, Tris-(hydroxymethyl)-aminomethan usw.) beträchtlich, was zu einer unproblematischen Einarbeitung in kosmetische Grundlagen führt. Hervorzuheben ist, daß auch kosmetische oder dermatologische Zubereitungen mit einem niedrigen pH-Wert (bis pH 4) stabil formuliert werden können, ohne daß eine Auskristallisation eintritt. Zubereitungen mit einem hohen UV-Absorber-Gehalt (beispielsweise bis zu 20 Gew.-%) sind möglich.

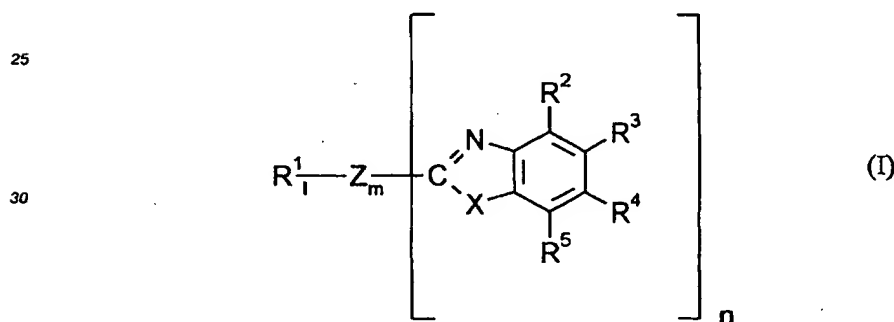
Es fällt auf daß durch die Zugabe einer Base bis zum Erreichen eines pH-Wertes über 10 eine Verschiebung des Absorptionsmaximums zum längerwelligen Bereich hin (beispielsweise von 335 nach 355 nm) eintritt. Es ist also möglich, bei Bedarf diese Schutzfunktion der erfindungsgemäß zu verwendenden Verbindungen in den UV-A-I-Bereich zu verschieben.

5 Gegenstand der Erfindung ist also die Verwendung von Verbindungen, die pro Molekül mindestens zwei Benzazolygruppen enthalten, als UV-Absorber in Sonnenschutzmitteln, vorzugsweise in kosmetischen und dermatologischen Präparaten.

Geeignete Benzazolygruppen sind beispielsweise Benzthiazolygruppen, vorzugsweise Benzoxazolygruppen und insbesondere Benzimidazolygruppen. Der Ausdruck "mindestens zwei Benzazolygruppen" soll im Sinne der Erfindung aber auch bei Anwesenheit einer Benzdiazolyengruppe erfüllt sein, d.h. 10 Verbindungen mit einer Benzdiimidazolyengruppe wären beispielsweise erfindungsgemäß verwendbar. Ein Beispiel einer solchen Verbindung wäre z.B. die Verbindung der Formel



20 Bevorzugt zu verwendende Verbindungen entsprechen der Formel



40 worin

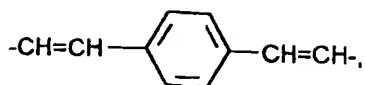
- |                                   |  |
|-----------------------------------|--|
| Z                                 | einen (1+n)-wertigen organischen Rest mit einer oder mehreren Doppelbindungen in solcher Position bedeutet, daß sie die Doppelbindungssysteme von mindestens 2 der in eckiger Klammer stehenden Reste zu einem konjugierten Gesamtsystem ergänzen, und |
| X                                 | S, vorzugsweise O, insbesondere NR <sup>6</sup> ,  |
| R <sup>1</sup>                    | Wasserstoff C <sub>1</sub> -C <sub>18</sub> -Alkyl, C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub> -Alkoxy, C <sub>5</sub> -C <sub>15</sub> -Aryl, C <sub>2</sub> -C <sub>18</sub> -Acyloxy, SO <sub>3</sub> Y oder COOY,  |
| R <sup>2</sup> bis R <sup>5</sup> | unabhängig voneinander Nitro oder die unter R <sup>1</sup> angegebene Bedeutung,   |
| R <sup>6</sup>                    | Wasserstoff C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub> -Alkyl oder Hydroxy-C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub> -alkyl,  |
| 45 Y                              | Wasserstoff Li, Na, K, NH <sub>4</sub> , 1/2Ca, 1/2Mg, 1/3Al oder das Kation einer zur Neutralisation der freien Säuregruppen eingesetzten organischen Stickstoffbase,   |
| l                                 | Null oder eine ganze Zahl von 1 bis 4,   |
| m                                 | Null oder 1 und  |
| n                                 | eine ganze Zahl von 2 bis 6 bedeuten   |

50 mit der Maßgabe, daß die Summe 1 + n maximal 6 beträgt.

Erfindungsgemäß zu verwendende Verbindungen (I) sind vorzugsweise solche, worin Z

- a) einen olefinisch ungesättigten aliphatischen C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Kohlenwasserstoffrest (der durch einen C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>-Arylenrest oder einen C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub>-Hetarylenrest unterbrochen sein kann), wie z.B. -CH=CH-, -CH=CH-CH=CH- oder

55

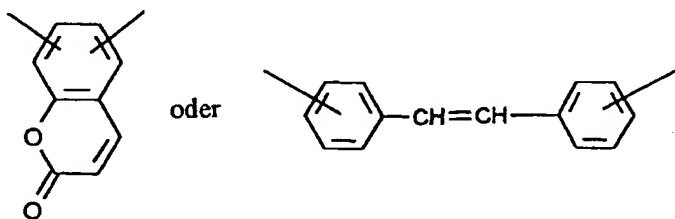


5

b) einen C<sub>5</sub>-C<sub>15</sub>-Arylenrest, der durch einen olefinisch ungesättigten aliphatischen C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Kohlenwasserstoffrest unterbrochen sein kann, wie z.B. Phenylen, Biphenylen, Naphthylen,

10

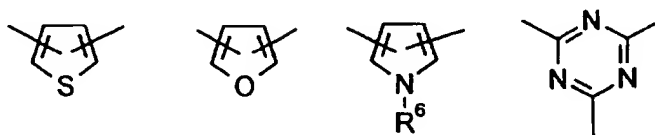
15



20

c) einen C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>-Hetarylenrest, wie z.B.

25



30

worin

R<sup>6</sup> die oben angegebene Bedeutung besitzt, wobei die unter a) bis c) angegebenen Reste durch C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy, Phenoxy, Hydroxy, Methylendioxygruppen oder Aminogruppen, die durch 1 oder 2 C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-Alkylreste substituiert sein können, substituiert sein können,

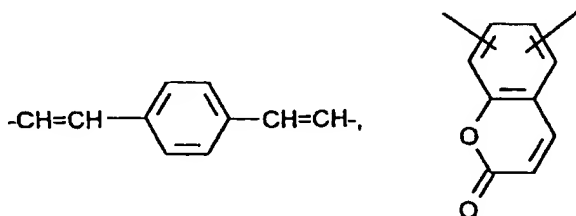
35

bedeutet.

Erfindungsgemäß zu verwendende Verbindungen (I) sind insbesondere solche, in denen Z für -CH=CH-, -CH=CH-CH=CH-,

40

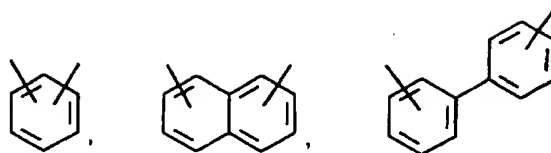
45



50

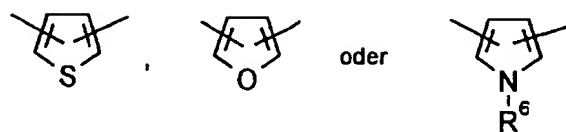
55

5



10

15



20 steht.

Erfindungsgemäß zu verwendende Verbindungen (I) sind insbesondere die folgenden:

25

30

35

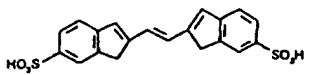
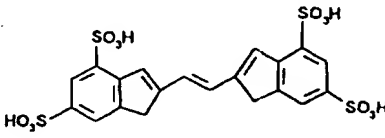
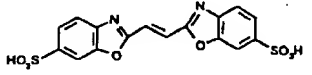
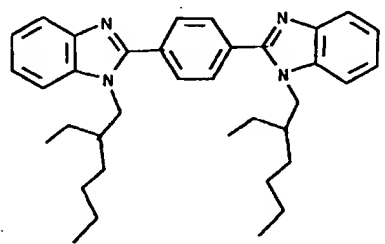
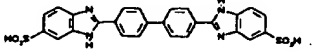
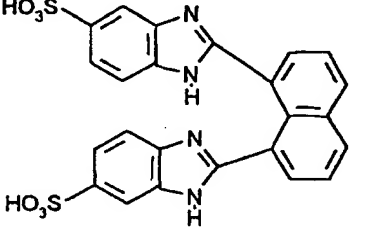
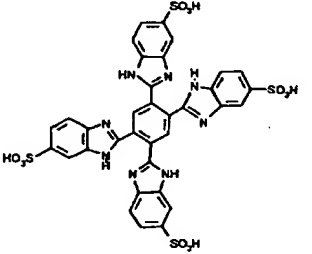
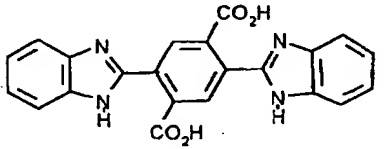
40

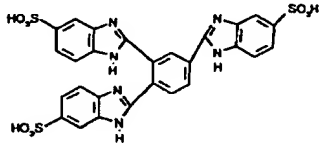
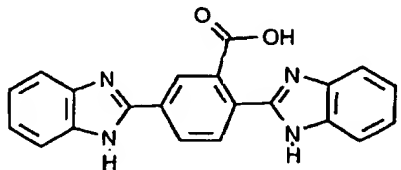
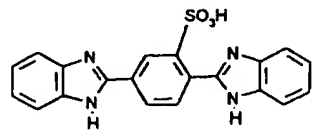
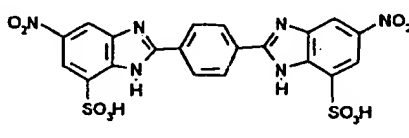
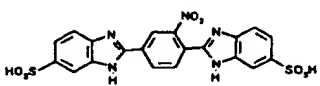
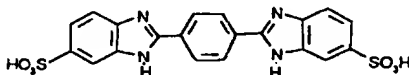
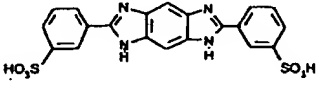
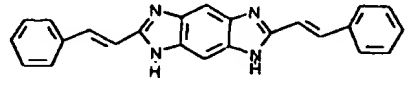
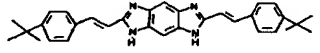
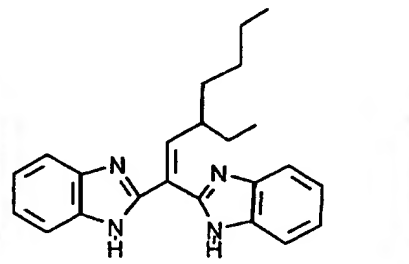
45

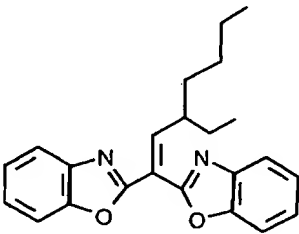
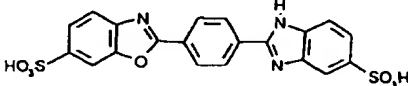
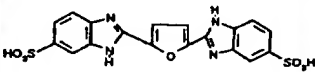
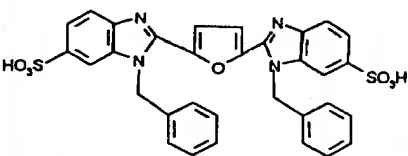
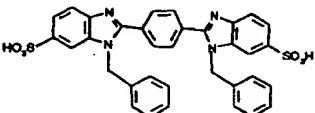
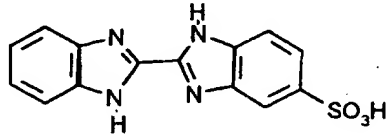
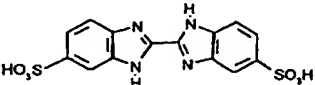
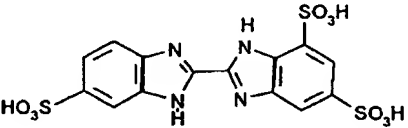
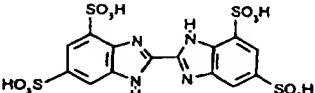
50

55

1)		2)	
3)		4)	
5)		6)	
7)		8)	

5 9)		10)	
10 11)		12)	
15 13)		14)	
20 15)		16)	

17)		18)	
19)		20)	
21)		22)	
23)		24)	
25)		26)	

27)		28)	
29)		30)	
31)		32)	
33)		34)	
35)			

Pharmazeutisch verwendbare Benzazolyilverbindungen mit lediglich einer Benzazolyilvergruppe sind beispielsweise aus der DE-OS 35 33 308 bekannt. Sie werden u.a. gegen Haarausfall, zur Bekämpfung von Hautkrankheiten und des fettigen Aussehens der Haut, zur Bekämpfung von trockener Haut und zur Behandlung der nachteiligen Wirkungen der Sonne empfohlen. Eine prophylaktische Verwendung gegen den schädigenden Einfluß von UV-Strahlen auf die menschliche Haut wird jedoch nicht erwähnt.

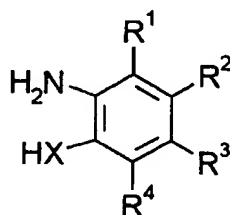
Die erfindungsgemäß zu verwendenden Verbindungen sind teilweise bekannt; jedoch war die erfindungsgemäße Verwendung nicht nahegelegt. So beschreibt die US-PS 2 463 264 beispielsweise die Verwendung einiger Verbindungen, die unter die Definition I fallen, als optische Aufheller. Die Verwendung gegen den schädigenden Einfluß von UV-Strahlen auf die menschliche Haut wird auch hier weder erwähnt noch nahegelegt.



Weiterer Gegenstand der Erfindung sind Verbindungen II der Formel (I) mit der Maßgabe, daß diese Verbindungen II pro Molekül 1, 3 oder 4  $\text{SO}_3\text{Y}$ -Gruppen enthalten.

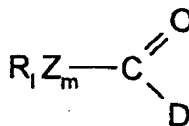
Die Verbindungen I können nach bekannten Verfahren oder analog zu diesen bekannten Verfahren hergestellt werden. Eine der möglichen Verfahrensvarianten ist die Umsetzung von Carbonsäurederivaten mit o-Phenylendiamin, o-Aminophenol oder o-Aminothiophenol bei höheren Temperaturen in hochsiedenden Aromaten, wie z.B. Diphenylether und/oder Biphenyl, oder in anorganischen Säuren wie Phosphorsäure oder Schwefelsäure. Sulfonsäuregruppen können entweder vor der Kondensation durch Sulfonierung der aromatischen Amine oder nach der Kondensation durch Behandlung mit Oleum, heißer Schwefelsäure oder Chlorsulfonsäure eingeführt werden. Nach einer anderen Verfahrensvariante werden Aldehyde mit den aromatischen Aminen unter oxidativen Bedingungen umgesetzt.

Nach einer bevorzugten Ausführungsform werden Kondensation und Sulfonierung in einem einzigen Schritt vollzogen: Chlorsulfonsäure ist gleichzeitig Reaktionsmedium und Reagenz. Weiterer Gegenstand der Erfindung ist also ein Verfahren zur Herstellung der Verbindungen II durch Umsetzung von Verbindungen der Formel



worin

X und  $\text{R}^1$  bis  $\text{R}^4$  die oben angegebene Bedeutung besitzen, aber  $\text{R}^1$  und  $\text{R}^4$  weder  $\text{COOY}$  noch  $\text{SO}_3\text{Y}$  bedeuten, mit einer Verbindung der Formel



worin

D für  $-\text{OH}$ ,  $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{Cl}$  oder  $\text{O}-\text{C}_1-\text{C}_3$ -Alkyl steht, in Chlorsulfonsäure bei Temperaturen von 20 bis  $190^\circ\text{C}$ .

Die erfindungsgemäß zu verwendenden Verbindungen können als UV-Absorber in kosmetischen oder dermatologischen Zubereitungen in Mengen verwendet werden, die den Durchtritt der UV-Strahlen durch den aufgetragenen Film der Zubereitung verhindern. Dies ist dann der Fall, wenn die kosmetischen bzw. dermatologischen Zubereitungen 0,5 bis 15, vorzugsweise 1 bis 10, insbesondere 3 bis 8 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitung, der erfindungsgemäß zu verwendenden Verbindung enthalten.

Die die erfindungsgemäß zu verwendenden Verbindungen enthaltenden Zubereitungen können zum Schutz der Haut und der Haare - insbesondere durch Dauerwelle, Färbung und Bleichung bereits vorgeschädigten Haare - vor UV-Bestrahlung verwendet werden. Diese zum Schutz der Haut vor der UV-Strahlung dienenden kosmetischen oder dermatologischen Zubereitungen können in den üblicherweise verwendeten Anwendungsformen vorliegen, d.h. als Öl-in-Wasser- oder Wasser-in-Öl-Emulsion, als Milch, Lotion oder Creme, wäbrig oder wäßrigalkoholisches Gel oder Lotion, Aerosol, Hydrodispersions-Gel (emulgatorfrei) oder jegliche andere übliche kosmetische oder dermatologische Zubereitung. Für den Schutz der Haare vor UV-Strahlen werden bevorzugt Zubereitungen als Shampoo, Spülung, Kur, Gel, Lotion, Spray oder Creme verwendet.

Die kosmetischen und dermatologischen Zubereitungen können die in diesen Mitteln üblicherweise verwendeten Bestandteile wie z.B. Emulgatoren, grenzflächenaktive Verbindungen, Lanolin, Vaseline, Wasser, Triglyceride von Fettsäuren, Polyethylenglykole, Fettalkohole, ethoxylierte Fettalkohole, Fettsäureester

(z.B. Isopropylpalmitat, Isooctylstearat, Adipinsäurediisopropylester usw.), natürliche oder synthetische Öle oder Wachse, Pigmente (z.B. Titandioxid, Zinkoxid, Perlglanzpigmente, Farbpigmente), Verdickungsmittel (z.B. Hydroxyethylcellulose, Bentonit usw.), Konservierungsstoffe, Feuchtigkeitsmittel, Vitamine, Siliconöle, Glycerin, Ethylalkohol, Parfumöle enthalten.

- 5 Die erfindungsgemäß zu verwendenden Verbindungen können als einzige UV-Absorber in den entsprechenden Zubereitungen eingesetzt werden; man kann sie jedoch auch in Kombination mit anderen UV-Absorbern - insbesondere UV-B-Absorbern - zur Erzielung einer UV-A + B-Breitbandabsorption oder mit schwach lichtstabilen Dibenzoylmethan-Derivaten (z.B. Butyl-methoxydibenzoyl-methan oder 4-Isopropyl-dibenzoylmethan) zu deren Stabilisierung - einsetzen. Beispiele für solche Verbindungen umfassen

- 10 p-Aminobenzoessäure  
 p-Aminobenzoessäureethylester (25 Mol) ethoxyliert  
 p-Dimethylaminobenzoessäure-2-ethylhexylester  
 p-Aminobenzoessäureethylester (2 Mol) N-propoxyliert  
 p-Aminobenzoessäureglycerinester  
 15 Salicylsäure-homomenthylester  
 Salicylsäure-2-ethylhexylester  
 Triethanolaminsalicylat  
 4-Isopropylbenzylsalicylat  
 Anthranilsäurementhylester  
 20 Diisopropylzimtsäureethylester  
 p-Methoxyzimtsäure-2-ethylhexylester  
 Diisopropylzimtsäuremethylester  
 p-Methoxyzimtsäure-isoamylester  
 p-Methoxyzimtsäure-diethanolaminsalz  
 25 p-Methoxyzimtsäure-isopropylester  
 2-Ethylhexyl-2-cyano-3,3-diphenylacrylat  
 Ethyl-2-cyano-3,3-diphenylacrylat  
 2-Phenylbenzimidazolsulfonsäure und Salze  
 N,N,N-Trimethyl-4-(2-oxoborn-3-ylidenmethyl)-aniliniummethylsulfat  
 30 Tetraphthalyliden-dibornansulfonsäure und Salze  
 4-t-Butyl-4'-methoxy-benzoylmethan  
 $\beta$ -Imidazol-4(5)-acrylsäure (Urocaninsäure)  
 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon  
 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon-5-sulfonsäure  
 35 Dihydroxy-4-methoxybenzophenon  
 2,4-Dihydroxybenzophenon  
 Tetrahydroxybenzophenon  
 2,2'-Dihydroxy-4,4'-dimethoxybenzophenon  
 2-Hydroxy-4-n-octoxybenzophenon  
 40 2-Hydroxy-4-methoxy-4'-methylbenzophenon  
 $\alpha$ -(2-Oxoborn-3-yliden)-tolyl-4-sulfonsäure und Salze  
 3-(4'-Methylbenzyliden)-d,l-campher  
 3-Benzyliden-d,l-campher  
 4-Isopropylidibenzoylmethan  
 45 2,4,6-Triänilino-(p-carbo-2'-ethylhexyl-1'-oxy)-1,3,5-triazin  
 Besonders geeignete UV-B-Absorber sind  
 p-Methoxyzimtsäure-2-ethylhexylester,  
 p-Methoxyzimtsäure-isoamylester,  
 2-Phenylbenzimidazolsulfonsäure und  
 50 3-(4'-Methylbenzyliden)-d,l-campher.

Die in den nachfolgenden Beispielen angegebenen Teile sind Gewichtsteile, Prozentangaben beziehen sich jeweils auf das Gewicht.

**Beispiele****Beispiel 1**5 **Phenylenbisbenzimidazoltetrasulfonsäure**

108 Teile gereinigtes o-Phenylendiamin werden in 500 Teilen  $\text{H}_2\text{SO}_4$  konz. eingetragen und 800 Teile Chlorsulfonsäure zugetropft. Das Gemisch wird 15 Min. bei  $120^\circ\text{C}$  erhitzt, wobei kontinuierlich HCl freigesetzt wird, auf  $70^\circ\text{C}$  abgekühlt und mit 83 Teilen Terephthalsäure versetzt. Das Reaktionsgemisch  
 10 setzt weiter HCl frei und wird auf  $180^\circ\text{C}$  erhitzt. Nach einer Reaktionszeit von 30 Min. bei dieser Temperatur wird auf  $80^\circ\text{C}$  abgekühlt und auf 2500 Teile Eis gegeben. Das ausgefallene Kristallisat wird abfiltriert, in Natronlauge aufgenommen und mit Aktivkohle erhitzt. Nach dem Ausfällen mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und Trocknen des Kristallisats im Vakuum erhält man 299 Teile Produkt. Dieses Produkt enthält nach RP-HPLC ( $\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}$ ) 99 % der Titelsubstanz sowie ca. 1 % der Trisulfonsäure. Nach NMR stehen die Sulfonsäure-  
 15 gruppierungen in meta-Stellung zueinander. (Zum Vergleich der NMR-Daten ist unbedingt der pH-Wert einzustellen, da die Shiftwerte der hier vorgestellten Verbindungen stark pH-abhängig sind.) Der Schmelzpunkt ist  $>280^\circ\text{C}$ .

$\lambda_{\text{max}1} = 208$ ;  $E^{1\%}_{1\text{cm}} = 1142$ ;  $\lambda_{\text{max}2} = 256$ ;  $E^{1\%}_{1\text{cm}} = 280,2$ ;  $\lambda_{\text{max}3} = 335$ ;  
 $E^{1\%}_{1\text{cm}} = 745$ .

20 Analog zu diesem Verfahren werden eingesetzt statt Terephthalsäure:

- Phthalsäure
- Isophthalsäure
- Trimellithsäure
- Pyromellithsäure

25

**Beispiel 2****Phenylenbisbenzimidazoltrisulfonsäure**

30 Folgt man der Darstellung in Beispiel 1, hält jedoch die Reaktionstemperatur unter  $70^\circ\text{C}$ , wird in der Hauptsache das trisulfonierte Produkt erhalten, das nach RP-HPLC-Isolierung durch NMR-Spektroskopie charakterisiert werden kann.

$\lambda_{\text{max}1} = 206$ ;  $E^{1\%}_{1\text{cm}} = 650$ ;  $\lambda_{\text{max}2} = 254$ ;  $E^{1\%}_{1\text{cm}} = 162$ ;  $\lambda_{\text{max}3} = 335$ ;  
 $E^{1\%}_{1\text{cm}} = 756$ .

35

**Beispiel 3****Phenylenbisbenzimidazoldisulfonsäure**

40 550 Teile konzentrierte Schwefelsäure (96 %ig) werden vorgelegt und sukzessive 108 Teile o-Phenylendiamin eingetragen. Die Reaktion ist exotherm und das Gemisch erhitzt sich auf  $95-100^\circ\text{C}$ . Bei dieser Temperatur werden 83 Teile Terephthalsäure eingetragen und das Gesamtgemisch 5 h bei  $200^\circ\text{C}$  erhitzt. Nach Abkühlung auf  $100-120^\circ\text{C}$  wird auf 1000 Teile Eis gegossen und 1 h gerührt. Der grüne bis braune Niederschlag wird abfiltriert, in NaOH aufgenommen und mit 20 Teile Aktivkohle 1 h unter Rückfluß  
 45 erhitzt. Nach Filtration wird der pH-Wert mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  auf 1,5 bis 2 eingestellt und der helle Niederschlag abfiltriert. Das Produkt wird mit Methanol aufgeschlämmt, abfiltriert und getrocknet.

$\lambda_{\text{max}1} = 218$ ;  $E^{1\%}_{1\text{cm}} = 1057$ ;  $\lambda_{\text{max}2} = 256$ ;  $E^{1\%}_{1\text{cm}} = 424$ ;  $\lambda_{\text{max}3} = 351$ ;  
 $E^{1\%}_{1\text{cm}} = 1289$ .

Analog wird aus o-Hydroxyanilin und Terephthalsäure Phenylenbisbenzoxazoldisulfonsäure hergestellt.

50  $\lambda_{\text{max}1} = 203$ ;  $E^{1\%}_{1\text{cm}} = 1395$ ;  $\lambda_{\text{max}2} = 323$ ;  $E^{1\%}_{1\text{cm}} = 907$ ;  $\lambda_{\text{max}3} = 337$ ;  
 $E^{1\%}_{1\text{cm}} = 897$ .

**Beispiel 4**55 **2,2'-Bisbenzimidazoldisulfonsäure**

44 Teile Oxalsäurediamid und 108 Teile o-Phenylendiamin werden in 300 Teilen Ethylenglykol vorgelegt und am Rückfluß erhitzt. Das entstehende Ammoniakgas wird in einer Waschflasche mit Salzsäure

absorbiert. Sobald ca. 16 Teile Ammoniak absorbiert sind, wird das Reaktionsgemisch abgekühlt und mit 100 Teilen Wasser versetzt. Das ausgefallene Produkt wird nach Filtration und Trocknung sofort in die nächste Stufe eingesetzt.

- Hierzu werden 23,4 Teile dieses 2,2'-Bisbenzimidazols in 100 Teilen konz.  $H_2SO_4$  gelöst und das Gemisch mit 55 Teilen rauchender (30 % freies  $SO_3$ ) Schwefelsäure versetzt und auf 100-120°C erhitzt. Nach 3 h wird das Gemisch auf 500 Teile Eis gegeben, wobei eine grünliche Fluoreszenz erkennbar wird. Das Filtrat wird mit Natronlauge neutralisiert und mit Aktivkohle entfärbt. Nach dem Einengen der Lösung und Trocknen erhält man ein hellgelbes, ausgezeichnet wasserlösliches Natriumsalz der Titelverbindung, das eine blaurötliche Fluoreszenz in Lösung zeigt.

#### Beispiel 5

Sonnenschutzmilch (O/W)

- Von einem UV-A-Absorber gemäß Formel (I) wurde eine 20 %ige Vorlösung, neutralisiert mit Natriumhydroxid, hergestellt. Von dieser Vorlösung wurden 20 % eingesetzt, was einem Aktivgehalt von 4,00 % UV-A-Absorber in der Endformulierung entspricht.

#### Verwendete Komponenten:

Alugel 30 DF:	Aluminiumdistearat, Lieferant 21
Arlacel 581:	Glycerinmono- und -distearat und Polyethylenglykolstearat, Lieferant 4
Arlacel 165:	Glycerinstearat/Polyethylenglykol (MG 100)-stearat-Mischung, Lieferant 4
Arlamol HD:	Isohexadecan, Lieferant 4
Arlatone T:	Oleat des ethoxylierten Sorbits, Lieferant 5
Arosol:	Phenoxyethanol, Lieferant 1
Baysilone Fluid PK 20:	Siliconöl, Lieferant 5
Betone Gel MIO:	Mineralöl, Lieferant 13
Carbopol 940:	Polyacrylsäure, Lieferant 2
Carbopol 941:	Polyacrylsäure, Lieferant 2
Carbopol 1342:	Polyacrylat, Lieferant 2
Carbopol ETD 2001:	Acrylsäure-Copolymerisat, Lieferant 2
Cetiol MM:	Myristyl-myristat, Lieferant 3
Cetiol S:	Dioctylcyclohexan, Lieferant 3
Cetiol V:	Decyl-oleat, Lieferant 3
Cetiol OE:	Dicaprylether, Lieferant 3
Cetiol SN:	Cetyl-/Stearyl-isononanoat, Lieferant 3
Cremophor NP 14:	mit 14 Mol Ethylenoxid veretheretes Nonylphenol, Lieferant 6
Cutina CBS:	Glycerinstearat, Cetyl-/Stearylalkohol, Cetylpalmitat, Kokosnussglyceride, Lieferant 3
Cutina FS 45:	Palmitin-/Stearinsäure-Mischung, Lieferant 3
Cutina MD:	Glycerinstearat, Lieferant 3
Dehymuls HR E 7:	ethoxyliertes hydriertes Ricinusöl, Lieferant 3
Dehyquart A:	Cetyltrimethylammoniumchlorid, Lieferant 3
Elfacos C 26:	Hydroxyoctacosanyl-hydroxystearat, Lieferant 19
Elfacos E 200:	Ethylenglykol/Dodecylglykol-Polyether mit Methoxy-Endgruppen, Lieferant 19
Elfacos ST 9:	Ethylenglykol/Dodecylglykol-Polyether, Lieferant 19
Eumulgin B 1:	Cetyl-/Stearylalkohol, verethert mit 12 Mol Ethylenoxid, Lieferant 3
Eumulgin B 2:	Cetyl-/Stearylalkohol, verethert mit 20 Mol Ethylenoxid, Lieferant 3
Eusolex 6007:	N,N-Dimethyl-p-aminobenzoessäureoctylester, Lieferant 17
Euxyl K 100:	5-Chlor-2-methyl-4-isothiazolin-3-on, 2-Methyl-4-isothiazolin-3-on und Benzylalkohol, Lieferant 13
Genapol LRO fl.:	Natriumlaurylsulfat, Lieferant 12
Heliopan, Typ AV:	p-Methoxyzimtsäureisooctylester, Lieferant 1
Heliopan, Typ E 1000:	p-Methoxyzimtsäureisoamylester, Lieferant 1
Lameform TGI:	Triglycerindiisostearat, Lieferant 3
Lamepon S:	Eiweiß/Kokosfettsäure-Kondensat, Kaliumsalz, Lieferant 3

	Lanette O:	Cetyl-/Stearylalkohol-Mischung, Lieferant 3
	Mulsitan RT 203/80:	Fettalkoholpolyglykolether, Lieferant 9
	Myritol 318:	Capryl-/Caprin-triglycerid, Lieferant 3
	Natrosol 250 HHR:	Hydroxyethylcellulose, Lieferant 15
5	Neo Heliopan, Typ BB:	2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon, Lieferant 1
	Neo Heliopan, Typ Hydro:	Phenylbenzimidazolsulfonsäure, Lieferant 1
	Neo Heliopan, Typ 303:	$\alpha$ -Phenyl- $\beta$ -cyan-zimtsäureisooctylester, Lieferant 1
	Nutrilan L:	Eiweißhydrolysat, Na-salz, Lieferant 3
	Permulin:	Wachs, Lieferant 18
10	Phenonip:	Gemisch von p-Hydroxybenzoesäureestern, Lieferant 11
	Protegin WX:	Kombination nicht-ionoger Fettsäureester mehrwertiger Alkohole mit Wachsen und gereinigten gesättigten Kohlenwasserstoffen, Lieferant 10
	Quaternium-18 Hectorit:	Propylencarbonat, Lieferant 13
	Solbrol P:	p-Hydroxybenzoesäurepropylester, Lieferant 5
15	Solbrol M:	p-Hydroxybenzoesäuremethylester, Lieferant 5
	Tagat S:	Polyoxyethylenglycerinmonostearat, Lieferant 10
	Tegin M:	Glycerinsteat, Lieferant 10
	Texapon MG 3:	Magnesiumlaurylsulfat/Dinatriumlaurylsulfosuccinat, Lieferant 3
	Tioveil MOTG:	40 gew.-%-ige wäßrige Dispersion von Titandioxid, Lieferant 20
20	Tylon B II:	Tetranatrium-ethylendiamintetraessigsäure, Lieferant 6
	Uvinul MS 40:	p-Hydroxybenzophenon, Lieferant 6
	Uvinul P 25:	Polyethylenglykolester der p-Aminobenzoessäure, Lieferant 6
	Uvinul T 150:	Triazinyl-p-aminobenzoessäureisooctylester, Lieferant 6
	Veegum Ultra:	Magnesiumaluminiumsilikat Lieferant 14

25

**Lieferanten**

1. Haarmann & Reimer GmbH, Holzminden
2. B.F. Goodrich Comp., Neuss
- 30 3. Henkel KGaA, Düsseldorf
4. ICI Speciality Chemicals, Frankfurt
5. Bayer AG, Leverkusen
6. BASF, Ludwigshafen
7. Sutton Lab. Inc., Chatham, N.J., USA
- 35 8. Gattefossé, Saint-Priest Cédex
9. Zschimmer & Schwarz GmbH, Lahnstein
10. Goldschmidt AG, Essen
11. Nipa Lab. Ltd., Pontypridd Mid Glam, Wales, GB
12. Hoechst AG, Frankfurt
- 40 13. Schülke & Mayr GmbH, Norderstedt
14. R.T. Vanderbilt Company Inc., Norwalk, USA
15. Hercules Inc., Wilmington, Del, USA
16. Givaudan-Roure GmbH, Genf
17. E. Merck, Darmstadt
- 45 18. Koster Keunen Holland BV, Bladel, NL
19. Akzo Chemie GmbH, Düren
20. Tioxide Chemicals Ltd., Billingham, Cleveland, GB
21. Chemische Werke Bärlocher, München

50

55

	Bestandteile	%
5	A) Cutina FS 45	2,00
	Eumulgin B 1	0,25
10	Eumulgin B 2	0,25
	Cutina MD	2,00
	Lanette O	2,80
15	Myritol 318	5,00
	Paraffinöl 65 cp	3,00
20	Arosol	0,80
	Solbrol P	0,10
25	p- Methoxyzimtsäureisooctylester	3,00
	p-Methoxyzimtsäureisoamylester	3,00
	Neo Heliopan, Typ BB	1,50
30		
	B) Wasser, dest.	51,05
35	Carbopol 941	0,30
	Natriumhydroxid, 10 %ig in Wasser	2,45
40	1,2-Propylenglykol	2,00
	Solbrol M	0,20
	UV-A-Absorber gemäß Formel (I), eingesetzt als 20 %ige Lösung nach Neutralisation mit Natriumhydroxid	20,00
45	entspricht Aktivsubstanz: 4,00 %	
50	C) Parfumöl	0,30

**Herstellvorschrift:**

5      Teil A:      Bei ca. 75 bis 80°C aufschmelzen.

10      Teil B:      Carbopol klumpenfrei im Wasser dispergieren, mit Natronlauge  
neutralisieren, die restlichen Inhaltsstoffe zugeben und auf ca. 95°C  
erhitzen.

15      Teil B unter Rühren zu Teil A geben und auf Raumtemperatur abrühren. Bei ca.  
30°C Teil C zugeben. pH-Wert überprüfen (7,0-7,5).

20      **Beispiel 6**

Sonnenschutzlotion (O/W)

25      Von dem UV-Absorber gemäß Formel (I) wurde eine 20 %ige Vorlösung, neutralisiert mit Natriumhydro-  
xid, hergestellt. Von dieser Lösung wurden 15 % eingesetzt, was einem Aktivgehalt von 3,00 % UV-A-  
Absorber in der Endformulierung entspricht.

30

35

40

45

50

55

	Bestandteile	%
5	A) Arlacel 165	3,00
	Eumulgin B 2	1,00
10	Lanette O	2,00
	Myritol 318	4,00
	Cetiol OE	6,00
15	Betone Gel MIO und Quaternium-18 Hectorite	(3,00)
	Phenonip	0,20
20	Cutina CBS	2,00
	p-Methoxyzimtsäureisooctylester	7,00
25	4-Methylbenzyliden-campher	1,00
	Zinkoxid neutral H& R	5,00
30		
	B) Wasser, dest.	45,90
	Veegum Ultra	1,00
35	Natrosol 250 HHR	0,30
	Glycerin 85 %	3,00
40	Phenonip	0,30
	UV-A-Absorber gemäß Formel (I), eingesetzt als 20 %ige Lösung nach Neutralisation mit Natriumhydroxid	15,00
45	entspricht Aktivsubstanz: 3,00 %	
50	C) Parfumöl	0,30



**Herstellvorschrift:**

- 5      Teil A:      Bei ca. 80°C aufschmelzen, dann Zinkoxid neutral sorgfältig  
dispergieren.
- 10      Teil B:      Ohne Veegum und Natrosol auf ca. 90°C erhitzen, dann Veegum  
und Natrosol dispergieren. Teil B unter Rühren zu Teil A geben.  
Auf Raumtemperatur abrühren.
- 15      Teil C:      Bei 30°C Teil C zugeben und anschließend homogenisieren.  
pH-Wert überprüfen (7,0-7,5).

20

**Beispiel 7**

Sonnenschutzcreme (O/W)

- 25      Von dem UV-A-Absorber gemäß Formel (I) wurde eine 20 %ige Vorlösung, neutralisiert mit Natriumhydroxid, hergestellt. Von dieser Vorlösung wurden 20 % eingesetzt, was einem Aktivgehalt von 4,00 % UV-A-Absorber in der Endformulierung entspricht.

30

35

40

45

50

55

	Bestandteile	%
5	A) Tegin M	3,00
	Tagat S	2,30
	Lanette O	3,50
10	Paraffinöl 65 cp	4,00
	Arlamol HD	3,50
	Cetiol MM	2,00
15	Phenonip	0,20
	p-Methoxyzimtsäureisooctylester	4,00
	p-Methoxyzimtsäureisoamylester	4,00
20		
	B) Wasser, dest.	16,85
	Phenonip	0,20
25	Neo Heliopan, Typ Hydro, eingesetzt als 15 %ige Lösung nach Neutralisation mit Natriumhydroxid / Phenylbenzimidazolsulfonsäure	6,70
	entspricht Aktivsubstanz: 1,00 %	
30	UV-A-Absorber gemäß Formel (I), eingesetzt als 20%ige Lösung nach Neutralisation mit Natrium- hydroxid	20,00
35	entspricht Aktivsubstanz: 4,00 %	
	1,2-Propylenglykol	2,00
40		
	C) Wasser, dest.	25,00
	Carbopol 940	0,40
45	Natriumhydroxid, 10%ig in Wasser	2,05
50	D) Parfumöl	0,30

**Herstellvorschrift:**

- 5      Teil A:      Bei ca. 80°C aufschmelzen.
- 10      Teil B:      Auf ca. 90°C erhitzen. Teil B unter Rühren zu Teil A geben. Auf  
Raumtemperatur abrühren.
- 15      Teil C:      Carbopol klumpenfrei in Wasser dispergieren, mit Natriumhydroxid-  
Lösung zu einem Gel neutralisieren, bei ca. 60°C zu Teil A/B  
geben.
- 20      Teil D:      Bei ca. 30°C die Emulsion parfümieren. pH-Wert kontrollieren (7,0-  
7,5).

**Beispiel 8**

25      Sonnenschutzcreme (O/W)

30      Von dem UV-A-Absorber gemäß Formel (I) wurde eine 20%ige Vorlösung, neutralisiert mit Natriumhydroxid, hergestellt. Von dieser Vorlösung wurden 25 % eingesetzt, was einem Aktivgehalt von 5,00 % UV-A-Absorber in der Endformulierung entspricht.

35

40

45

50

55

	Bestandteile	%
5	A) Cutina FS 45	2,00
	Eumulgin B 1	0,25
	Eumulgin B2	0,25
10	Cutina MD	2,00
	Lanette O	3,00
	Myritol 318	5,00
15	Cetiol SN	3,00
	Arosol	0,80
	Solbrol P	0,10
20	p-Methoxyzimtsäureisoamylester	5,00
	p-Methoxyzimtsäureisooctylester	3,00
	4-Methylbenzyliden-campher	1,00
25	Octylsalicylat	3,00
	Butylmethoxydibenzoylmethan	1,00
30	B) Wasser dest.	40,90
	Carbopol 940	0,40
	Natriumhydroxid, 10%ig in Wasser	1,80
35	1,2-Propylenglykol	2,00
	Solbrol M	0,20
40	UV-A-Absorber gemäß Formel (I) eingesetzt als 20%ige Lösung nach Neutralisation mit Natrium- hydroxid	25,00
	entspricht Aktivsubstanz: 5,00 %	
45	C) Parfumöl	0,30

**Herstellvorschrift:**

- 5      Teil A:      Bei ca. 80°C aufschmelzen.
- 10      Teil B:      Carbopol klumpenfrei in Wasser dispergieren, restliche Bestandteile  
                 zugeben und auf ca. 90°C erhitzen. Dann Teil B unter Rühren zu  
                 Teil A geben. Auf Raumtemperatur abrühren.
- 15      Teil C:      Die Emulsion bei ca. 30°C parfümieren. pH-Wert kontrollieren (7,0-  
                 7,5).

20      **Beispiel 9**

Sonnenschutzmilch (W/O)

25      Von dem UV-A-Absorber gemäß Formel (I) wurde eine 30%ige Vorlösung, neutralisiert mit Triethanolamin, hergestellt. Von dieser Vorlösung wurden 6,7 % eingesetzt, was einem Aktivgehalt von 2,00 % UV-A-Absorber in der Endformulierung entspricht.

30

35

40

45

50

55

	Bestandteile	%
5	A) Lameform TGI	4,00
	Dehymuls HR E 7	4,00
10	Cetiol S	12,00
	Paraffinöl 65 cp	8,50
	Permulin 3220	1,00
15	p-Methoxyzimtsäureisooctylester	5,00
	p-Methoxyzimtsäureisoamylester	5,00
20	Isopropylidibenzoylmethan	1,00
25	B) Wasser, dest.	49,65
	1,2-Propylenglykol	2,00
30	Triethanolamin	0,35
	Phenonip	0,50
35	UV-A-Absorber, gemäß allgemeiner Formel (I), eingesetzt als 30%ige Lösung nach Neutralisation mit Triethanolamin	6,70
40	entspricht Aktivsubstanz: 2,00 %	
45	C) Parfumöl	0,30

**Herstellvorschrift:**

- 5      Teil A:      Bei ca. 80°C aufschmelzen.
- 10      Teil B:      Bestandteile zusammengeben. pH-Wert der Wasserphase überprüfen  
(7,0-7,5). Auf ca. 90°C erhitzen. Teil B langsam unter Rühren zu  
Teil A geben. Auf Raumtemperatur abrühren.
- 15      Teil C:      Die Emulsion bei ca. 35°C parfümieren, anschließend homogeni-  
sieren.

20      **Beispiel 10**

Sonnenschutzlotion (W/O)

25      Von dem UV-A-Absorber gemäß Formel (I) wurde eine 30%ige Vorlösung, neutralisiert mit Triethanolamin, hergestellt. Von dieser Vorlösung wurden 20 % eingesetzt, was einem Aktivgehalt von 3,00 % UV-A-Absorber in der Endformulierung entspricht.

30

35

40

45

50

55

	Bestandteile	%
5	A) Elfacos E 200	3,00
	Elfacos ST 9	1,00
10	Elfacos C 26	1,00
	Paraffinöl 65 cp	6,00
	Isopropyldiisostearat	7,00
15	p-Methoxyzimtsäureisooctylester	7,00
	Octylsalicylat	5,00
20	Tioveil MOTG, 40%ige Dispersion	12,50
25	B) Wasser, dest.	43,40
	Trilon B fl.	0,30
	Glycerin 86 %	3,00
30	Phenonip	0,50
35	UV-A-Absorber gemäß Formel (I), eingesetzt als 30%ige Lösung nach Neutralisation mit Triethanol- amin	10,00
	entspricht Aktivsubstanz: 3,00	
40		
	C) Parfumöl	0,30



**Herstellvorschrift:**

- 5      Teil A:      Bei ca. 80°C aufschmelzen und gut verrühren.
- 10      Teil B:      Auf ca. 90°C erhitzen. Teil B unter Rühren zu Teil A geben. Auf  
Raumtemperatur abrühren.
- 15      Teil C:      Bei ca. 30°C parfümieren, anschließend homogenisieren.

**Beispiel 11**

Sonnenschutzcreme (W/O)

- 20      Von dem UV-A-Absorber gemäß Formel (I) wurde eine 30%ige Vorlösung, neutralisiert mit Triethanolamin, hergestellt. Von dieser Vorlösung wurden 10 % eingesetzt, was einem Aktivgehalt von 3,00 % UV-A-Absorber in der Endformulierung entspricht.
- 25
- 30
- 35
- 40
- 45
- 50
- 55

	Bestandteile	%
5	A) Protegin WX	23,00
	Alugel 30 DF	0,50
10	Paraffinöl 34 cp	3,00
	Solbrol R	0,05
	p-Methoxyzimtsäureisooctylester	5,00
15	Neo Heliopan, Typ 303	7,00
	Menthylanthranilat	4,00
20	Eusolex 6007	4,00
25	B) Wasser, dest.	37,30
	Solbrol M	0,15
	Magnesiumsulfat	0,40
30	Sorbit 70 %	5,00
	UV-A-Absorber gemäß allgemeiner Formel (I), eingesetzt als 30%ige Lösung nach Neutralisation mit Triethanolamin	10,00
35		
40	entspricht Aktivsubstanz: 3,00	
45	C) Parfumöl	0,30

**Herstellvorschrift:**

- 5 Teil A: Alugel unter Erhitzen in Paraffinöl lösen. Die restlichen Bestandteile zugeben und bei ca. 80°C aufschmelzen.
- 10 Teil B: Auf ca. 90°C erhitzen. Teil B unter Rühren zu Teil A geben und auf Raumtemperatur abrühren.
- 15 Teil C: Die Creme bei ca. 30°C parfümieren und anschließend homogenisieren.

20 **Beispiel 12**

Sonnenschutzlotion (W/O)

25 Von dem UV-A-Absorber gemäß Formel (I) wurde eine 30%ige Vorlösung, neutralisiert mit Triethanolamin, hergestellt. Von dieser Vorlösung wurden 10 % eingesetzt, was einem Aktivgehalt von 3,00 % UV-A-Absorber in der Endformulierung entspricht.

30

35

40

45

50

55

	Bestandteile	%
A)	Arlacel 581	3,50
	Arlatone T	0,75
	Cetiol S	12,00
	Paraffinöl 34 cp	5,50
	Permulin 3220	1,00
	p-Methoxyzimtsäureisooctylester	5,00
	p-Methoxyzimtsäureisoamylester	5,00
	Uvinul T 150	1,00

	B)	Wasser, dest.	53,20
5		1,2-Propylenglykol	2,00
		Triethanolamin	0,35
10		Phenonip	0,40
		UV-A-Absorber gemäß Formel (I), eingesetzt als 30%ige Lösung nach Neutralisation mit Triethanolamin	10,00
15		entspricht Aktivsubstanz: 3,00	
20	C)	Parfumöl	0,30

**Herstellvorschrift:**

25

Teil A: Bei ca. 80°C aufschmelzen.

30

Teil B: Bestandteile zusammengeben. pH-Wert der Wasserphase überprüfen (7,0-7,5). Auf ca. 90°C erhitzen. Teil B langsam unter Rühren zu Teil A geben. Auf Raumtemperatur abrühren.

35

Teil C: Die Emulsion bei ca. 35°C parfümieren, anschließend homogenisieren.

40

**Beispiel 13**

Lippenschutzcreme (W/O)

45

Von dem UV-A-Absorber gemäß Formel (I) wurde eine 30%ige Vorlösung, neutralisiert mit Triethanolamin, hergestellt. Von dieser Vorlösung wurden 10 % eingesetzt, was einem Aktivgehalt von 3,00 % UV-A-Absorber in der Endformulierung entspricht.

50

55

	Bestandteile	%
5	A) Protegin WX	23,00
	Alugel 30 DF	0,50
10	Paraffinöl 34 cp	5,00
	Cetiol V	3,00
15	Solbrol P	0,05
	p-Methoxyzimtsäureisooctylester	8,00
	Butylmethoxydibenzoylmethan	1,00
20		
	B) Wasser, dest.	43,30
25	Solbrol M	0,15
	Magnesiumsulfat	0,40
30	Sorbit 70 %	5,00
	UV-A-Absorber gemäß Formel (I), eingesetzt als 30%ige Lösung nach Neutralisation mit Triethanol- amin	10,00
35		
	entspricht Aktivsubstanz: 3,00 %	
40		
	C) Parfumöl	0,30

**Herstellvorschrift:**

- 5 Teil A: Alugel unter Erhitzen im Paraffinöl lösen. Die restlichen Bestandteile zugeben und bei ca. 80°C aufschmelzen.
- 10 Teil B: Auf ca. 90°C erhitzen. Teil B unter Rühren zu Teil A geben und auf Raumtemperatur abrühren.
- 15 Teil C: Die Creme bei ca. 30°C parfümieren und anschließend homogenisieren.

**Beispiel 14**

## 20 Sonnenschutz-Hydrodispersionsgel, emulgatorfrei

Von dem UV-A-Absorber gemäß Formel (I) wurde eine 30%ige Vorlösung, neutralisiert mit Triethanolamin, hergestellt. Von dieser Vorlösung wurden 10 % eingesetzt, was einem Aktivgehalt von 3,00 % UV-A-Absorber in der Endformulierung entspricht.

25

	Bestandteile	%
30	A) Wasser, dest.	75,00
	Carbopol 1342	1,00
35	Triethanolamin	1,20
40	B) UV-A-Absorber gemäß Formel (I), eingesetzt als 30%ige Lösung nach Neutralisation mit Triethanolamin	10,00
45		entspricht Aktivsubstanz: 3,00

50

55

C)	p-Methoxyzimtsäureisooctylester	3,00
	p-Methoxyzimtsäureisoamylester	3,00
	Neo Heliopan, Typ BB	1,00
	Isopropylmyristat	3,00
	Baysilonöl PK 20	2,00
	Phenonip	0,50
	Parfumöl	0,30

**Herstellvorschrift:**

Teil A: Carbopol klumpenfrei im Wasser dispergieren und mit Triethanolamin neutralisieren.

Teil B: UV-A-Absorber-Lösung in Teil A einführen.

Teil C: Neo Heliopan, Typ BB in Heliopan, Typ AV und Typ E 1000 lösen. Die restlichen Bestandteile zugeben und Teil C unter Rühren zu Teil A/B geben. Anschließend homogenisieren (Kolloid-Mühle) und den pH-Wert kontrollieren (7,0-7,5).

**Beispiel 15****40 Sonnenschutzgel**

Von dem UV-A-Absorber gemäß Formel (I) wurde eine 30%ige Vorlösung, neutralisiert mit Triethanolamin, hergestellt. Von dieser Vorlösung wurden 13,3 % eingesetzt, was einem Aktivgehalt von 4,00 % UV-A-Absorber in der Endformulierung entspricht.

	Bestandteile	%
5	A) Ethylalkohol	5,00
	Wasser, dest.	55,30
10	1,2-Propylenglykol	5,00
	D-Panthenol	0,50
	Carbopol ETD 2001	1,10
15		
	B) Wasser	5,00
20	Triethanolamin	2,30
25	C) Neo Heliopan, Typ Hydro, eingesetzt als 30%ige Lösung nach Neutralisation mit Triethanolamin / Phenylbenzimidazolsulfonsäure	10,00
30	entspricht Aktivsubstanz: 3,00	
	UV-A-Absorber gemäß Formel (I), eingesetzt als 30%ige Lösung nach Neutralisation mit Triethanol- amin	13,30
35	entspricht Aktivsubstanz: 4,00	
40		
	D) Cremophor NP 14	1,20
45	Parfumöl	0,30



**Herstellvorschrift:**

- 5      Teil A:      Bestandteile im Wasser lösen, Carbopol klumpenfrei dispergieren.
- 10      Teil B:      Triethanolamin im Wasser lösen und Teil B unter Rühren zu Teil A geben.
- 15      Teil C:      Die Lichtschutzfilter-Lösungen unter Rühren zum Gel Teil A/B geben.
- 20      Teil D:      Parfumöl mit Cremophor vermischen und unterrühren und pH-Wert prüfen (7,0-7,5).

**Beispiel 16**

Sonnenschutz-Spray, Non-aerosol

25      Von dem UV-A-Absorber gemäß Formel (I) wurde eine 30%ige Vorlösung, neutralisiert mit Triethanolamin, hergestellt. Von dieser Vorlösung wurden 23,35 % eingesetzt, was einem Aktivgehalt von 7,00 % UV-A-Absorber in der Endformulierung entspricht.

30		Bestandteile	%
	A)	Ethylalkohol	30,00
		Parfumöl	0,10
35			
	B)	Wasser, dest.	39,80
		Neo Heliopan, Typ Hydro, eingesetzt als 15%ige Lösung nach Neutralisation mit Natriumhydroxid / Phenylbenzimidazolsulfonsäure	6,75
40		entspricht Aktivsubstanz: 1,00 %	
		UV-A-Absorber gemäß Formel (I), eingesetzt als 30%ige Lösung nach Neutralisation mit Triethanolamin	23,35
45		entspricht Aktivsubstanz: 7,00 %	
	<b>Herstellvorschrift</b> Teil A: Parfumöl im Alkohol lösen. Teil B: Bestandteile vermischen. Teil B zu Teil A geben und verrühren.		

**Beispiel 17**

Haar-Shampoo mit Sonnenschutz

- 50      Von dem UV-A-Absorber gemäß Formel (I) wurde eine 30%ige Vorlösung, neutralisiert mit Triethanolamin, hergestellt. Von dieser Vorlösung wurden 3,35 % eingesetzt, was einem Aktivgehalt von 1,00 % UV-A-Absorber in der Endformulierung entspricht.

EP 0 669 323 A1

	Bestandteile	%	
	A)	Genapol LRO fl.	18,00
5		Texapon MG 3	36,00
		Lamepon S	6,00
		p-Methoxyzimtsäureisoamylester	1,00
		Parfumöl	0,60
10			
	B)	Wasser dest.	34,60
		Euxyl K 100	0,15
15		UV-Absorber gemäß Formel (I), eingesetzt als 30%ige Lösung nach Neutralisation mit Triethanolamin	3,35
		entspricht Aktivsubstanz: 1,00 %	
		Natriumhydroxid, 10%ig in Wasser	0,10
20		Natriumchlorid	0,20
<b>Herstellvorschrift:</b> Teil A: Bestandteile vermischen. Teil B: Bestandteile im Wasser lösen. Teil B unter Rühren zu Teil A geben. Rühren bis homogenes Produkt entstanden ist und pH-Wert überprüfen (7,0-7,5).			
25			

**Beispiel 18**

30 Haargel mit Sonnenschutz

35 Von dem UV-A-Absorber gemäß Formel (I) wurde eine 30%ige Vorlösung, neutralisiert mit Triethanolamin, hergestellt. Von dieser Vorlösung wurden 10 % eingesetzt, was einem Aktivgehalt von 3,00 % UV-A-Absorber in der Endformulierung entspricht.

40

45

50

55

	Bestandteile	%
5	A) Wasser, dest.	25,60
	Glycerin 86 %	26,00
10	Carbopol ETD 2001	1,50
15	B) Wasser dest.	3,00
	Triethanolamin	3,20
20	C) Neo Heliopan, Typ Hydro, eingesetzt als 30%ige Lösung nach Neutralisation mit Triethanolamin / Phenylbenzimidazolsulfonsäure	6,70
25	entspricht Aktivsubstanz: 2,00 %	
30	UV-A-Absorber gemäß Formel (I), eingesetzt als 30%ige Lösung nach Neutralisation mit Triethanol- amin	10,00
	entspricht Aktivsubstanz: 3,00 %	
35	Uvinul MS 40	1,50
	Wasser, dest.	20,00
40		
	D) Mulsifan RT 203/80	1,20
45	Parfumöl	0,30

**Herstellvorschrift:**

- 5      Teil A:      Bestandteile im Wasser lösen und Carbopol klumpenfrei dispergieren.
- 10     Teil B:      Triethanolamin im Wasser lösen. Teil B unter Rühren zu Teil A geben.
- 15     Teil C:      Bestandteile vermischen und unter Rühren in das Gel Teil A/B geben.
- 20     Teil D:      Parfümöl mit Mulsifan vermischen, in Teil A/B/C unterrühren und pH-Wert überprüfen (7,0-7,5).

**Beispiel 19**

25      Leave-on-Haarkur, transparent, mit Sonnenschutz

Von dem UV-A-Absorber gemäß Formel (I) wurde eine 30%ige Vorlösung, neutralisiert mit Triethanolamin, hergestellt. Von dieser Vorlösung wurden 3,35 % eingesetzt, was einem Aktivgehalt von 1,00 % UV-A-Absorber in der Endformulierung entspricht.

30

	Bestandteile	%
35	A) Wasser, dest.	81,50
	Natrosol 250 HHR	0,70
40	Ethylalkohol	5,00
	Uvinul P 25	5,00

45

50

55

5	UV-A-Absorber gemäß Formel (I), eingesetzt als 30 %ige Lösung nach Neutralisation mit Triethanolamin	3,35
10	entspricht Aktivsubstanz: 1,00 %	
	B) Nutrilan L	2,00
15	Dehyquart A	0,20
	Phenonip	0,50
	Triethanolamin	0,25
20		
	C) Mulsifan RT 203/80	1,20
25	Parfumöl	0,30

**Herstellvorschrift:**

30

Teil A: Wasser auf ca. 85°C erhitzen. Natrosol einstreuen und unter starkem Rühren auf Raumtemperatur abkühlen. Restliche Bestandteile zugeben.

35

Teil B: In Teil A einwiegen und verrühren.

40

Teil C: Mulsifan mit Parfumöl abmischen, in Teil A/B geben, gut verrühren und den pH-Wert kontrollieren (7,0-7,5).

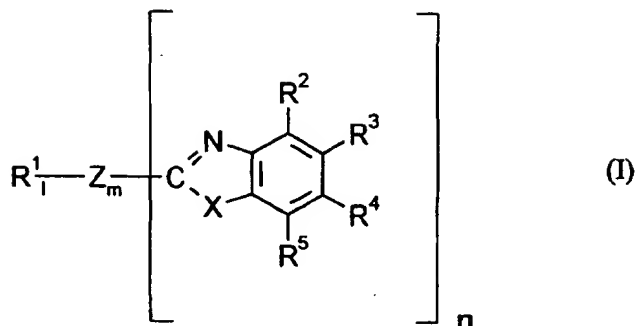
45

**Patentansprüche**

1. Verwendung von Verbindungen, die pro Molekül mindestens zwei Benzazolygruppen enthalten, als UV-Absorber in Sonnenschutzmitteln.
2. Verwendung nach Anspruch 1, wobei die Verbindungen der Formel

50

55



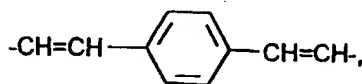
15 entsprechen, worin

- Z einen  $(1+n)$ wertigen organischen Rest mit einer oder mehreren Doppelbindungen in solcher Position bedeutet, daß sie die Doppelbindungssysteme von mindestens 2 der in eckiger Klammer stehenden Reste zu einem konjugierten Gesamtsystem ergänzen, und
- 20 X S, vorzugsweise O, insbesondere  $\text{NR}^6$ ,
- R<sup>1</sup> Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, C<sub>5</sub>-C<sub>15</sub>-Aryl, C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub>-Acyloxy, SO<sub>3</sub>Y oder COOY,
- R<sup>2</sup> bis R<sup>5</sup> unabhängig voneinander Nitro oder die unter R<sup>1</sup> angegebene Bedeutung,
- R<sup>6</sup> Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl oder Hydroxy-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl,
- 25 Y Wasserstoff, Li, Na, K, NH<sub>4</sub>,  $\frac{1}{2}\text{Ca}$ ,  $\frac{1}{2}\text{Mg}$ ,  $\frac{1}{3}\text{Al}$  oder das Kation einer zur Neutralisation der freien Säuregruppen eingesetzten organischen Stickstoffbase,
- l Null oder eine ganze Zahl von 1 bis 4,
- m Null oder 1 und
- n eine ganze Zahl von 2 bis 6 bedeuten
- 30 mit der Maßgabe, daß die Summe  $l+n$  maximal 6 beträgt.

3. Verwendung nach Anspruch 2, worin Z

- a) einen olefinisch ungesättigten aliphatischen C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Kohlenwasserstoffrest, der durch einen C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>-Arylenrest oder einen C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub>-Hetarylenrest unterbrochen sein kann,
- 35 b) einen C<sub>5</sub>-C<sub>15</sub>-Arylenrest, der durch einen olefinisch ungesättigten aliphatischen C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Kohlenwasserstoffrest unterbrochen sein kann, oder
- c) einen C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>-Hetarylenrest,
- wobei die unter a) bis c) angegebenen Reste durch C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy, Phenoxy, Hydroxy, Methylendioxygruppen oder Aminogruppen, die durch 1 oder 2 C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-Alkylreste substituiert sein können, substituiert sein können,
- 40 bedeutet.

4. Verwendung nach Anspruch 2, worin Z aus der Gruppe bestehend aus -CH=CH-, -CH=CH-CH=CH- oder



50 Phenylen, Biphenylen, Naphthylen,

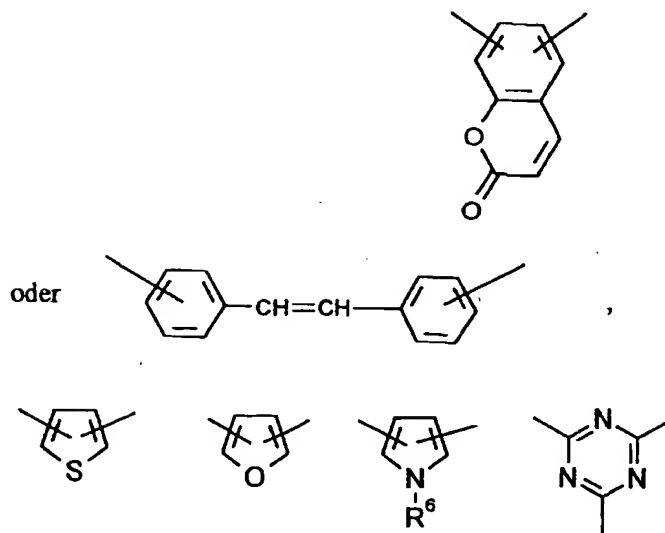
55

5

10

15

20



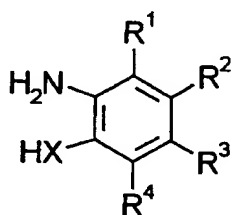
worin  $R^6$  die oben angegebene Bedeutung besitzt, ausgewählt wird.

25

5. Verbindungen nach Ansprüchen 1 bis 4 mit der Maßgabe, daß die Verbindungen pro Molekül 1, 3 oder 4  $SO_3Y$ -Gruppen enthalten.
6. Phenylen-1,4-bisbenzimidazol-3,3',5,5'-tetrasulfonsäure und ihre Salze.
7. Phenylen-1,4-bisbenzimidazol-3,5,5'-trisulfonsäure und ihre Salze.
8. Verfahren zur Herstellung der Verbindungen nach Anspruch 5 durch Umsetzung von Verbindungen der Formel

35

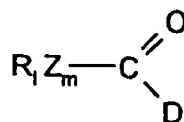
40



45

worin  
X und  $R^1$  bis  $R^4$  die oben angegebene Bedeutung besitzen, aber  $R^1$  und  $R^4$  weder  $COOY$  noch  $SO_3Y$  bedeuten,  
mit einer Verbindung der Formel

50



55

worin

D für -OH, -NH<sub>2</sub>, -Cl oder O-C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Alkyl steht,  
in Chlorsulfonsäure bei Temperaturen von 20 bis 190 °C.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55





Europäisches  
Patentamt

## EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung  
EP 95 10 1906

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
X	DE-B-12 82 855 (E.MERCK AKTIENGESELLSCHAFT) * das ganze Dokument *	1-3	C07D235/20 A61K7/42 C07D277/66 C07D263/62 C07D263/64
Y	CH-A-350 763 (CIBA AKTIENGESELLSCHAFT) * das ganze Dokument *	1-5	
Y	US-A-3 808 005 (JOZEF FRANS WILLEMS ET AL) * das ganze Dokument *	1-5	
Y	DE-A-25 50 876 (EASTMAN KODAK CO.) * Ansprüche *	1-5	
A	WO-A-93 15712 (MERCK PATENT GMBH) * Ansprüche *	1-5	
A	GB-A-1 198 632 (ILFORD LIMITED) * Ansprüche *	1-5	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6)
			C07D A61K
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenamt		Prüfer	
DEN HAAG		Henry, J	
Abgeschlossen der Recherche		19. April 1995	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : schriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument A : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 150 (01/92) (PO-CO)